

BJ

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84105134.5

51 Int. Cl.³: **A 01 N 53/00**

22 Anmeldetag: 07.05.84

//
(A01N53/00, 37/10, 37/04, 37/02)

30 Priorität: 17.05.83 DE 3317823

71 Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.12.84
Patentblatt 84/51

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

72 Erfinder: **Behrenz, Wolfgang, Dr., Untergruendmich 14,**
D-5063 Overath (DE)
Erfinder: **Schütte, Manfred, Dr., Am Theuspfad 76,**
D-5024 Pulheim 4 (DE)

54 **Schädlingsbekämpfungsmittel.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft die neue Verwendung von schwerflüchtigen Estern von Mono- und/oder Dicarbonsäuren als Synergisten in Schädlingsbekämpfungsmitteln, welche Pyrethroide enthalten, sowie diese Schädlingsbekämpfungsmittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen, vorzugsweise von Arthropoden.

EP 0 128 351 A1

ACTORUM AG

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk

S/ABc

III

Schädlingsbekämpfungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft die neue Verwendung von schwerflüchtigen Estern von Mono- und/oder Dicarbonsäuren als Synergisten in Schädlingsbekämpfungsmitteln, welche Pyrethroide enthalten, sowie diese Schädlingsbekämpfungsmittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen, vorzugsweise von Arthropoden.

Aus naheliegenden Gründen (ökonomische und ökologische Gründe, Verminderung der Resistenzbildung usw.) strebt man in der Schädlingsbekämpfung den Einsatz möglichst geringer Wirkstoffkonzentrationen an. Die Aufwandmengen an Wirkstoff können jedoch nicht in beliebiger Weise herabgesetzt werden, da ab einer bestimmten Aufwandmengenuntergrenze das gewünschte Bekämpfungsergebnis nicht mehr erreicht wird und/oder durch eine nicht ausreichende Vernichtung der Schädlingspopulationen einer (weiteren) Resistenzbildung Vorschub geleistet werden kann. Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, synergistisch wirkende Stoffe aufzufinden, welche (bei fehlender oder geringer arthropodizider Wirksamkeit) in Mischung mit Pyrethroiden deren arthropodizide Wirksamkeit erhöhen.

Le A 22 340-Ausland

Synergistische Mischungen von Pyrethroiden z.B. mit bestimmten Methylendioxyphenyl-Derivaten, z.B. Piperonylbutoxid als Synergisten sind bereits bekannt geworden (vgl. z.B. K. Naumann, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Springer-Verlag Berlin, Band 7 (1981) Seiten 3-6). Unter den Bedingungen der praktischen Anwendung ist die Wirksamkeit solcher Präparate jedoch nicht immer voll befriedigend.

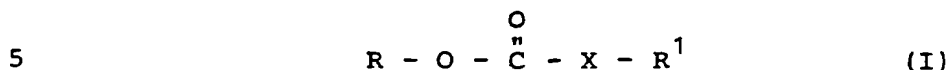
Es wurde nun überraschend gefunden, daß schwerflüchtige Ester von Mono- und/oder Dicarbonsäuren als Synergisten verwendet werden können, welche die arthropodizide Wirksamkeit von Pyrethroiden verstärken. Die als Synergisten verwendbaren Ester weisen selbst keine oder keine signifikante arthropodizide Wirksamkeit auf.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin neue Schädlingsbekämpfungsmittel, welche schwerflüchtige Ester von Mono- und/oder Dicarbonsäuren und Pyrethroide enthalten, Verfahren zur Herstellung dieser Schädlingsbekämpfungsmittel durch Mischen der synergistisch wirkenden Ester mit Pyrethroiden und gegebenenfalls bei der Formulierung von Schädlingsbekämpfungsmitteln eingesetzten Verdünnungsmitteln und/oder Zusatzstoffen sowie die Verwendung dieser Schädlingsbekämpfungsmittel zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise von Arthropoden, insbesondere von Insekten und Spinnentieren.

Als Synergisten werden vorzugsweise solche schwerflüchtigen Ester von Mono- und/oder Dicarbonsäureester verwendet, welche einen Siedepunkt von über 250°C aufweisen.

Le A 22 340

Vorzugsweise werden als schwerflüchtige Ester von Mono- und/oder Dicarbonsäuren solche Verbindungen der allgemeinen Formel I, welche einen Siedepunkt von über 250°C aufweisen, erfindungsgemäß verwendet:



in welcher

10 R und R¹ gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituierte aliphatische Reste, welche durch ein oder mehrere Heteroatome unterbrochen sein können oder für gegebenenfalls substituierte cycloaliphatische Reste stehen und

15 X für eine direkte Bindung (zwischen $\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ - und R¹) oder für die Gruppe

$\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}$ -Y-O- steht, worin -Y- einen gegebenenfalls substituierten zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest bedeutet.

Le A 22 340

- Als gegebenenfalls substituierte aliphatische Reste R und R¹ stehen vorzugsweise gegebenenfalls substituierte geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit vorzugsweise 1 bis 25, insbesondere 1 bis 20 und besonders bevorzugt mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen. Diese Reste können durch ein oder mehrere gleiche oder verschiedene (vorzugsweise gleiche) Heteroatome wie Sauerstoff oder Schwefel (vorzugsweise Sauerstoff) unterbrochen sein, wobei beispielsweise Polyetherketten vorliegen.
- 10 Beispielhaft seien gegebenenfalls substituiertes Methyl, Ethyl, n.- und i.-Propyl, n.-, i- und t.-Butyl, Pentanyl, Nonanyl, i-Nonanyl, Tridecanyl (CH₃-(CH₂)₁₂-) und i-Tridecanyl genannt. Als durch Heteroatome unterbrochene Reste sei beispielhaft die Polyethergruppe -(O CH₂-CH₂)_n-,
- 15 wobei n für eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 10 steht genannt. Das endständige O-Atom trägt vorzugsweise ein Wasserstoffatom (so daß endständig Hydroxylgruppen vorliegen). Als besonders bevorzugte Reste R und R¹ seien Methyl, i.-Propyl, n-Butyl, i-Nonanyl, n-Trisdodecanyl und der Polyethanrest
- 20 H-(O-CH₂-CH₂)_n- (mit n = 2-10) aufgeführt.
- Vorzugsweise sind die aliphatischen Reste R und R¹ unsubstituiert.
- 25 Gegebenenfalls substituierte cycloaliphatische Reste R und R¹ steht vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes mono-, bi- und tricyclisches Cycloalkyl mit vorzugsweise

Le A 22 340

3 bis 10, insbesondere 3, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise seien gegebenenfalls substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Bicyclo [2.2.1] heptyl, Bicyclo [2.2.2] octyl und Adamantyl genannt.

Der gegebenenfalls substituierte zweiwertige aliphatische Rest -Y- ist geradkettig oder verzweigt und enthält vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 2 bis 8 Kohlenstoffatome, wobei beispielsweise $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $-(\text{CH}_2)_4-$ aufgeführt seien. Vorzugsweise ist der Rest geradkettig und unsubstituiert.

Als gegebenenfalls substituiertem zweiwertigen cycloaliphatischen Reste -Y- stehen vorzugsweise die (jedoch zweiwertigen) Reste, wie sie bei der Erläuterung cycloaliphatischen Reste R und R^1 angegeben werden.

Als gegebenenfalls substituiertem zweiwertigen aromatischer Rest -Y- steht vorzugsweise Phenylen (o-, m- oder p-, vorzugsweise o-Phenylen). Bevorzugt ist hierbei Phenylen unsubstituiert.

Die gegebenenfalls substituierten Reste R, R^1 und -Y- können einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Substituenten tragen. Als Substituenten seien beispielsweise aufgeführt: Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n.- und i.-Propyloxy und n.-, i.- und t.-Butyloxy; Alkyl-

Le A 22 340

thio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n.- und i.-Propylthio und n.-, i.- und t.-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Hydroxy und/oder Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor und Brom.

Als besonders bevorzugte erfindungsgemäß verwendbare schwerflüchtige Ester der Formel (I) seien genannt:

1. Phthalsäurediisononylester
2. Adipinsäurepolyester (Ultramol III)
- 15 3. Adipinsäuredimethylester
4. Isopropylmyristat
5. Adipinsäuredi-n-butylester

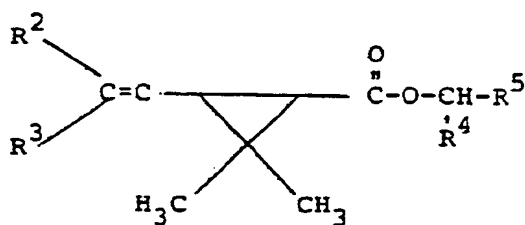
Die Strukturformeln dieser Verbindungen werden bei den biologischen Beispielen ("II Erfindungsgemäß verwendbare Synergisten") aufgeführt, wobei die obige Bezifferung der Bezifferung in den biologischen Beispielen entspricht.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können einzeln oder in Mischungen untereinander gesetzt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind bekannt und/oder können nach oben den allgemein üblichen Verfahren und Methoden leicht hergestellt werden. Sie weisen selbst
5 keine oder keine signifikanten arthropodiziden Wirkungen auf.

Als Pyrethoride, bei welchen die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Synergisten verwendet werden können, kommen praktisch alle bekannten arthropodizide Pyrethroide in Frage, wie sie z.B. beschrieben werden in Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, herausgegeben von K.H. Büchel, Stuttgart, Thieme-Verlag (1977) oder
10 Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, herausgegeben von K. Wegler, Band 7 (K.Naumann, Chemie der synthetischen Pyrethroid-Insektizide),
15 Springer-Verlag Berlin, 1981.

Bevorzugte Pyrethroide, bei welchen die Ester der Formel (I) ihre synergistische Wirkung entfalten, haben
20 die allgemeine Formel (II)



Le A 22 340

- R^2 für Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor oder Brom und
- R^3 für Methyl, Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_2 -Fluoralkyl oder C_1 - C_2 -Chlorfluoralkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen und/oder gegebenenfalls Halogen-substituierte Reste der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio und/oder C_1 - C_2 -Alkylen-dioxy substituiertes Phenyl steht, oder worin beide Reste R^2 und R^3 für C_2 - C_5 -Alkandiyl (Alkylen) stehen;
- R^4 für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, Cyano oder Ethinyl steht und
- R^5 für gegebenenfalls durch Halogen substituierte Reste der Reihe Phenyl, Furyl oder Tetrahydrophthalimido steht, wobei diese Reste weiterhin substituiert sein können durch einen gegebenenfalls Halogen-substituierten Rest der Reihe C_1 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkenoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_2 -Alkylendioxy, Phenoxy und/oder Benzyl, wobei R^5 vorzugsweise für Pentafluorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, Phenoxyphenyl, welches in einem oder beiden Phenylringen durch Halogen substituiert sein kann oder für Tetrahydrophthalimido steht.

Besonders bevorzugt sind Pyrethroide der allgemeinen Formel (II), in welcher

Le A 22 340

R² und R³ für Chlor, Brom oder Methyl stehen,

R⁴ für Wasserstoff oder CN steht und

5 R⁵ für Phenyl steht, welches durch Halogen (vorzugsweise Fluor) und/oder durch gegebenenfalls durch Halogen (vorzugsweise Fluor) substituiertes Phenoxy substituiert sein kann, wobei R⁵ vorzugsweise für Pentafluorphenyl, für 3-Phenoxyphenyl oder für 3-Phenoxy-4-Fluorphenyl steht.

10 Als besonders gut geeignete Pyrethroide seien beispielhaft genannt:

A) (-) 1R-trans-2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäurepentafluorbenzylester

(common name: Fenfluthrin)

15 B) 2,2-Dimethyl-4-dichlorvinyl-cis/trans-cyclopropan-carbonsäure- α -cyano-3'-phenoxy-4'-fluorphenylbenzylester

(common name: Cyfluthrin)

20 C) $[\bar{R}, \bar{S}]$ - α -cyano-3-phenoxybenzyl (1R, 1S)-cis/trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate

(common name: Cypermethrin)

D) 3-Phenoxybenzyl (+)-cis, trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropanecarboxylat

(common name: Permethrin)

Le A 22 340

- E) (S)- α -cyano-m-phenoxybenzyl (1R, 3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylate
(common name: Deltamethrin)

5 Die Strukturformeln dieser Verbindungen werden bei den biologischen Beispielen ("I Erfindungsgemäß verwendbare Pyrethroide ("Wirkstoffe")) aufgeführt, wobei die obige alphabetische Beziehung der in den biologischen Beispielen entspricht. Selbstverständlich können alle arthropodizide isomeren Formen den Verbindungen und
10 ihre Mischungen verwendet werden.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Pyrethoride sind bekannt und/oder können nach allgemein üblichen Verfahren und Methoden erhalten werden (vgl. die oben erwähnte Literatur "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfungsmittel"
15 und "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel". Die Pyrethroide können als Einzelstoffe oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Im folgenden werden die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Synergisten und die Pyrethroide der allgemeinen Formel II als Wirkstoffe bezeichnet. Die Mischungen aus Synergisten und Pyrethroiden werden Wirkstoffkombinationen genannt.
20

Die Gewichtsverhältnisse der Synergisten und Wirkstoffe können erfindungsgemäß in einem relativ großen Bereich variiert werden. Im allgemeinen werden die Synergisten mit den Wirkstoffen in Mischungsverhältnissen zwischen
25

1 : 100 und 100 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 30 und 30 : 1 (Gewichtsteile) eingesetzt. Die Mischungen können zusätzlich auch weitere arthropodizide Wirkstoffe (wie Phosphorester, Carbamate oder halogenierte Kohlenwasserstoffe enthalten, ohne daß die synergistische Wirkung nachteilig beeinflußt wird.

Die Wirkstoffkombinationen (aus Synergisten und Pyrethroiden) besitzen nicht nur eine schnelle knock down-Wirkung, sondern bewirken auch die nachhaltige Abtötung der tierischen Schädlinge, insbesondere Insekten, die in der Land- und Viehwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie im Hygienebereich vorkommen. Sie sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien und besonders auch gegen resistente Populationen wirksam.

Zu den tierischen Schädlingen, welche unter Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen bekämpft werden können, gehören beispielsweise:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*,
Porcellio scaber.
Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.
Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*,
Periplaneta americana, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Schistocerca gregaria*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.
Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.

Le A 22 340

- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linograthus* spp.
Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp.,
Damalinae spp.
- 5 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex lectularius*,
Rhodnius prolixus, *Triatoma* spp.
Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Myzus* spp., und
Psylla spp.
- Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Ephestia kuehniella*
10 und *Galleria mellonella*.
Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*,
Rhizopertha dominica, *Bruchidius obtectus*, *Acanthos-*
celides obtectus, *Hylotrupes bajulus*, *Oryzaephilus*
surinamensis, *Sitophilus* spp., *Dermestes* spp., *Trogo-*
15 *derma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp.,
Ptinus spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*,
Tribolium spp. und *Tenebrio molitor*.
Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Lasius* spp.,
Monomorium pharaonis, *Vespa* spp.
- 20 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles*
spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp.,
Fannia spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp.,
Chrysomya spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp.,
Stomoxys spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp. und
25 *Tabanus* spp.
Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla*
cheopis, *Ceratophyllus* spp.

- Die Wirkstoffkombinationen können in den üblichen
Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emul-
30 sionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäube-
mittel, Schäume, Pasten, lösliche Pulver, Aerosole,

Ölsprühmittel, Suspensions-Emulsionskonzentrate, Wirkstoffimprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Verdampferplättchen (engl.: "vape mats"), Fliegenstifte (stiftförmige Zubereitungen, mit welcher beim Bestreichen von Materialoberflächen die Wirkstoffkombination auf diese Oberflächen aufgetragen werden können),
5 Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-
10 Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffgemische mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen
15 Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfs-
20 lösungsmittel verwendet werden. Als flüssiges Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthalinē, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasser-
25 stoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole,

Le A 22 340

- wie Butanol oder Glykol, sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie
- 5 Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff
- 10 und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Träger-
- 15 stoffe für Granulate: gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und
- 20 Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-ether, Alkylsulfonate; als Dispergiermittel: z.B. Lignin, Sulfitab-
- 25 laugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat.

Le A 22 340

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe, und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen erfolgt in Form ihrer handelsüblichen Formulierungen und/oder den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen.

Der gesamte Wirkstoffgehalt (einschließlich Synergist) der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann 0,0001 bis zu 100 Gew.-% Wirkstoffkombination, vorzugsweise zwischen 0,01 und 20 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

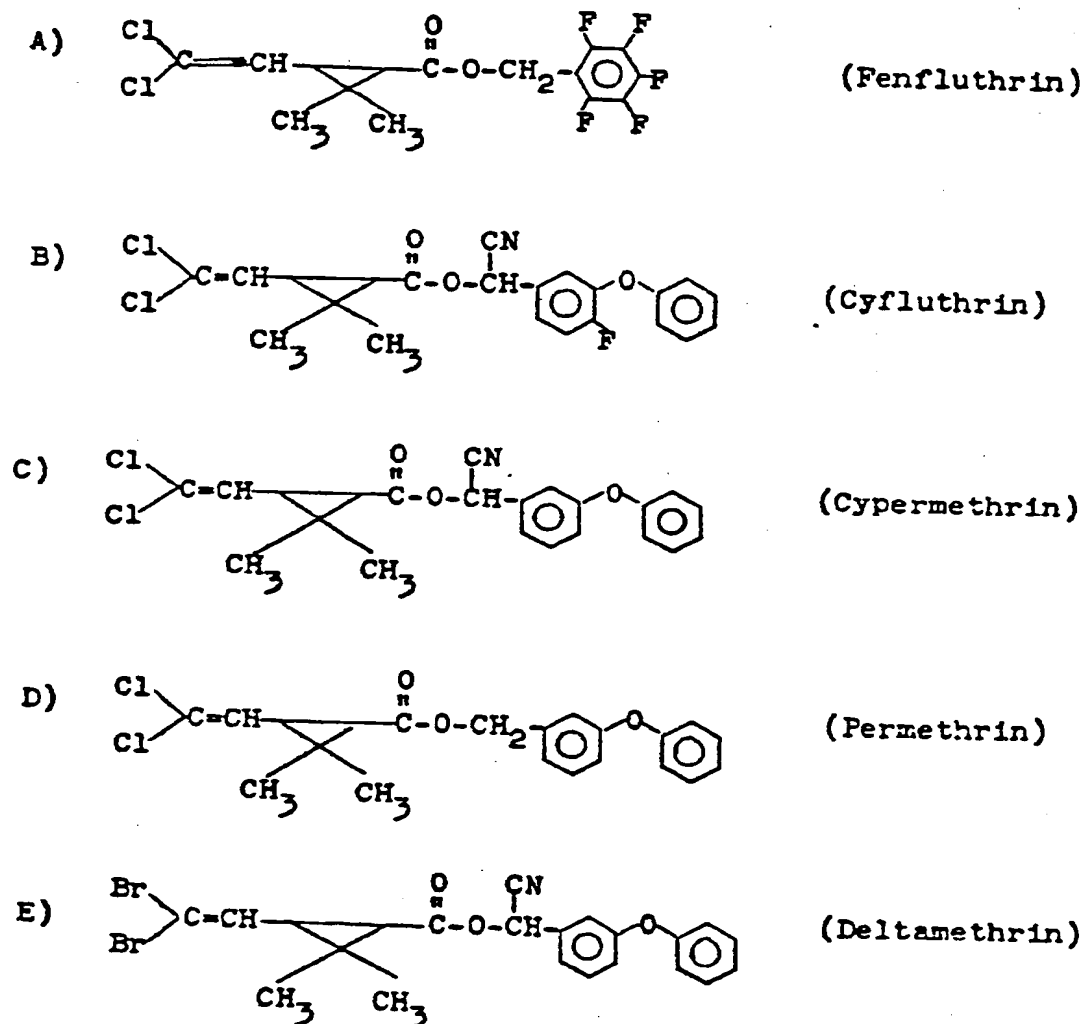
Anhand der folgenden Beispiele soll die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffkombinationen erläutert werden:

Le A 22 340

I. Erfindungsgemäß verwendbare Pyrethroide ("Wirkstoffe")

Kurzbe- Formel
zeichnung
(Buchstabe)

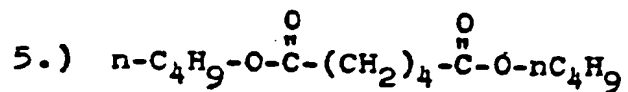
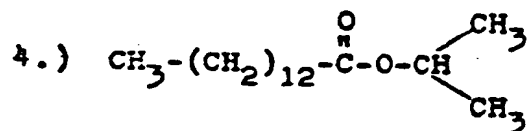
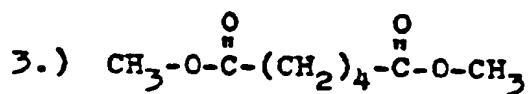
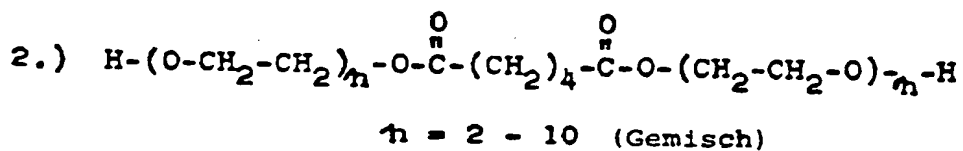
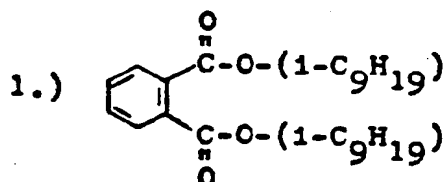
(common name:)



Le A 22 340

II. Erfindungsgemäß verwendbare Synergisten

Kurzbe- Formel
 zeich-
 nung
 (Nr.)



Le A 22 340

III. Testdurchführung

KT₁₀₀-Test

Testtiere: Gegen Phosphorsäureester und besonders
Pyrethroide stark resistente weibliche
5 Musca domestica (Stamm-Hans)

Lösungsmittel: Aceton

- Von den Wirkstoffen, Synergisten und Gemischen aus Wirkstoffen und Synergisten werden Lösungen hergestellt und 2,5 ml davon in Petrischalen auf Filterpapier von 9,5 cm Durchmesser pipetiert. Das Filterpapier saugt die Lösungen auf. Die Petrischalen bleiben so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Anschließend gibt man 25 Testtiere in die Petrischalen und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.
- 10
- 15 Der Zustand der Tiere wird bis zu 6 Stunden fortlaufend kontrolliert. Es wird diejenige Zeit ermittelt, die für eine 100 %ige knock-down-Wirkung ("KT₁₀₀") erforderlich ist. Wird die KT₁₀₀ nach 6 Stunden nicht erreicht, wird der %-Satz der knock down gegangenen Testtiere festgestellt.
- 20

Konzentrationen der Wirkstoffe, Synergisten und Gemische und ihre Wirkungen gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

Le A 22 340

le A 22 340

IV. Testergebnisse

KT 100 -Test mit gegen Phosphorsäureester und besonders Pyrethroide
stark resistenten weibliche Musca domestica (Stamm Hans)

Wirkstoff + Synergist	Anwendungskonzentration (Gew.-%) Wirkstoff+Synergist	Verhältnis Wirkstoff/ Synergist (Gew.-Teile)	KT 100 nach Minuten bzw. % nach 360'
A) -	0,004	-	360' = 50 %
B) -	0,1	-	360' = 50 %
C) -	0,2	-	360' = 40 %
D) -	0,1	-	360' = 85 %
E) -	1,0	-	360' = 50 %
1)	-	10,0	360' = 0 %
2)	-	10,0	360' = 0 %
3)	-	10,0	360' = 70 %
4)	-	10,0	360' = 0 %
5)	-	10,0	360' = 0 %

0128351

IV. Testergebnisse (Fortsetzung)

Le A 22 340

Wirkstoff	+	Synergist	Anwendungskonzentration (Gew.-%) Wirkstoff+Synergist	Verhältnis Wirkstoff/ Synergist (Gew.-Teile)	KT ₁₀₀ nach Minuten bzw. ° nach 360°
A	+	1	0,006 + 0,0006 0,004 + 0,04 0,004 + 0,016	10 : 1 1 : 10 1 : 4	75' 90' 150'
A	+	5	0,004 + 0,016	1 : 4	75'
A	+	4	0,004 + 0,02	1 : 5	105'
B	+	1	0,04 + 2,0 0,04 + 0,004	1 : 50 10 : 1	45' 90'
B	+	2	0,1 + 1,0 0,04 + 0,004 0,1 + 0,004	1 : 10 10 : 1 25 : 1	60' 75' 45'
B	+	3	0,1 + 10,0 0,1 + 0,004	1 : 100 25 : 1	45' 75'
B	+	4	0,1 + 10,0 0,1 + 0,004	1 : 100 25 : 1	60' 75'
B	+	5	0,1 + 10,0 0,1 + 0,004	1 : 100 25 : 1	45' 60'
C	+	1	0,2 + 2,0 0,2 + 0,02	1 : 10 10 : 1	60 150'
C	+	3	0,2 + 10,0 0,2 + 0,2	1 : 50 1 : 1	30' 45'

0128351

IV. Testergebnisse (Fortsetzung)

Le A 22 340

Wirkstoff	+	Synergist	Anwendungskonzentration (Gew.-%) Wirkstoff+Synergist		Verhältnis Wirkstoff/ Synergist (Gew.-Teile)	KT ₁₀₀ nach Minuten bzw. % nach 360'
C	+	4	0,2	+ 1,0	1 : 5	60'
			0,2	+ 0,004	50 : 1	60'
C	+	5	0,2	+ 10,0	1 : 50	45'
			0,2	+ 0,004	50 : 1	105'
D	+	1	0,1	+ 0,01	10 : 1	120'
D	+	2	0,1	+ 0,004	25 : 1	105'
D	+	3	0,1	+ 10,0	1 : 100	120'
			0,1	+ 0,1	1 : 1	90'
D	+	4	0,1	+ 0,01	10 : 1	120'
D	+	5	0,1	+ 0,1	1 : 1	90'
E	+	1	0,2	+ 4,0	1 : 20	30'
			1,0	+ 1,0	1 : 1	30'
			1,0	+ 0,2	5 : 1	45'
E	+	2	0,2	+ 4,0	1 : 20	30'
			1,0	+ 1,0	1 : 1	30'
			1,0	+ 0,2	5 : 1	75'
E	+	3	0,2	+ 4,0	1 : 20	30'
			1,0	+ 1,0	1 : 1	30'
			0,2	+ 10,0	1 : 50	30'

IV. Testergebnisse (Fortsetzung)

Le A 22 340

Wirkstoff + Synergist		Anwendungskonzentration (Gew.-%) Wirkstoff+Synergist		Verhältnis Wirkstoff/ Synergist (Gew.-Teile)	KT ₁₀₀ nach Minuten bzw. % nach 360'
E	+	4	0,2	1 : 20	30'
			+ 4,0	1 : 1	30'
			1,0	5 : 1	45'
			+ 1,0	1 : 10	30'
			+ 0,2	50 : 1	105'
			+ 10,0	1 : 50	45'
E	+	5	0,2	1 : 50	30'
			+ 10,0	10 : 1	45'
			1,0	1 : 1	30'
			+ 0,1		
			+ 1,0		

Herstellung von erfindungsgemäßen Schädlingsbekämpfungsmitteln soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden (alle %-Angaben beziehen sich auf Gewichtsprozent).

Beispiel 1

- 5 Zur Herstellung eines Fliegenstiftes werden 50 mg Fen-
fluthrin (A) in einer Mischung aus 500 mg Adipinsäuredi-
methylester (3), 1200 mg Isododecan und 800 mg Xylol
gelöst. Mit dieser Lösung wird ein geeignetes sorbitives
10 Material wie z.B. Cellulose, Filz, Pappe, Kunststoff-
fasern oder dergleichen getränkt.

Beispiel 2

- Zur Herstellung eines Fliegenstiftes werden 100 mg
Cyfluthrin (B) in einer Mischung aus 100 mg Adipinsäure-
dimethylester (3), 1200 mg Isododecan und 800 mg Xylol
15 gelöst und die so erhaltene Lösung auf ein sorbitives
Material gegeben.

Beispiel 3

- Zur Herstellung eines Ölsprühmittels werden 0,03 % Fen-
fluthrin (A) und 0,5 % Dichlorvos in einer Mischung von
20 2,5 % Isopropylmyristat (4) und 96,97 % Isododecan ge-
löst.

Beispiel 4

Zur Herstellung eines Fliegenstiftes werden 50 mg Delta-
methrin (E) in einer Mischung von 500 mg Adipinsäure-di-

Le A 22 340

n-butylester (5), 1200 mg Isododecan und 800 mg Xylol gelöst und die erhaltene Lösung auf ein sorbitives Material aufgetragen.

Beispiel 5

- 5 Zur Herstellung eines Aerosols werden 0,04 % Fenfluthrin (A) und 0,025 % Cyfluthrin (B) in einer Mischung aus 2,5 % Adipinsäuredimethylester (3), 25 % Methylenchlorid und 12,425 % Isododecan gelöst, 0,01 % eines Parfüms hinzugegeben, das ganze in eine Sprühdose gefüllt und
10 mit 60 % eines Treibgasgemisches aus Propan und Butan versehen.

Beispiel 6

- Auf Celluloseplättchen von 850 mg Gewicht wird eine Lösung von 5 mg Fenfluthrin (A) in 150 mg Phthalsäuredi-
15 isononylester (1) zusammen mit 1 mg Farbstoff und Parfüm aufpipettiert.

Beispiel 7

- Zur Herstellung eines Fliegenstiftes werden 100 mg Permethrin (D) in eine Mischung aus 3,3 mg Adipinsäure-
20 polyester (2), 1200 mg Isododecan und 800 mg Xylol gelöst und die so erhaltene Lösung auf ein sorbitives Material gegeben.

Le A 22 340

Beispiel 8

Zur Herstellung eines Streichmittels werden in einem
Rührwerk 0,5 % Cyfluthrin (B), 1,0 % Phoxim, 2,5 %
Adipinsäurepolyester, 3 % hochdisperse Kieselsäure, 0,75
5 % Na-Carboxymethylcellulose und 92,25 % Saccharose innig-
lich gemischt.

Beispiel 9

Zur Herstellung eines Fliegenstiftes werden 100 mg Cyper-
methrin (C) in einer Mischung aus 10 mg Adipinsäuredi-n-
10 butylester (5), 1200 mg Isododecan und 800 mg Xylol ge-
löst und die so erhaltene Lösung auf ein sorbitives
Material aufgetragen.

Die Zahl der Beispiele läßt sich, je nach Anwendungs-
wunsch, beliebig vermehren.

- 15 Ein "Fliegenstift" ist eine Vorrichtung, z. B. in Form
eines zylindrischen Stiftes, der aus einem Material be-
steht oder der ein Material enthält, welches mit einem
arthropodiziden Mittel getränkt ist. Um das Mittel auf
eine gewünschte Fläche, z. B. ein Fensterbrett, auszu-
20 bringen, wird der Stift unter leichtem Druck gegen
diese Fläche bewegt, so daß das Mittel auf die Fläche
aufgetragen wird.

Le A 22 340

Patentansprüche

1. Verwendung von schwerflüchtigen Estern von Mono- und/oder Dicarbonsäuren als Synergisten für arthropodizide Pyrethroide.
- 5 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei die schwerflüchtigen Ester der Mono- und/oder Dicarbonsäuren einen Siedepunkt von über 250°C aufweisen.
- 10 3. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 und 2, wobei als schwerflüchtige Ester von Mono- und/oder Dicarbonsäuren Phthalsäurediisobutylester, Adipinsäurepolyester, Adipinsäuredimethylester, Isopropylmyristat und/oder Adipinsäuredi-n-butylester eingesetzt werden.
- 15 4. Schädlingsbekämpfungsmittel, welche wenigstens einen schwerflüchtigen Ester eines Mono- oder Dicarbonsäure und wenigstens ein arthropodizides Pyrethroid enthalten.
- 20 5. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß Anspruch 4, wobei der schwerflüchtige Ester der Mono- oder Dicarbonsäure einen Siedepunkt von über 250°C aufweist.
6. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß den Ansprüchen 4 und 5, wobei als schwerflüchtiger Ester einer Mono- oder Dicarbonsäure wenigstens ein Ester aus

Le A 22 340

5 der Reihe Phthalsäure-diisononylester, Adipinsäure-
polyester, Adipinsäuredimethylester, Isopropylmy-
ristat und Adipinsäuredi-n-butylester und als
arthropodizides Pyrethroid wenigstens ein Pyrethroid
aus der Reihe (common names) Fenfluthrin,
Cyfluthrin, Cypermethrin, Permethrin und Deltamethrin
enthalten ist.

7. Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß den Ansprüchen 4
bis 6, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen
10 schwerflüchtigen Ester von Mono- und/oder Dicar-
bonsäure und arthropodizidem Pyrethroid zwischen
1:100 und 100:1 (Gewichtsteile) liegt.
8. Verwendung der Schädlingsbekämpfungsmittel gemäß
den Ansprüchen 4 bis 7 zur Bekämpfung von Schäd-
15 lingen, vorzugsweise Arthropoden.
9. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungs-
mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens
einen schwerflüchtigen Ester eines Mono- oder Di-
carbonsäure mit wenigstens einem arthropodiziden
20 Pyrethroid und Verdünnungsmittel und gegebenen-
falls Formulierungshilfsmitteln, wie oberflächen-
aktiven Stoffen, vermischt.
10. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch
gekennzeichnet, daß man ein Schädlingsbekämpfungs-
25 mittel gemäß den Ansprüchen 4 bis 7 auf die Schäd-
linge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

Le A 22 340



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0128351
Nummer der Anmeldung

EP 84 10 5134

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X	DE-A-2 738 878 (G. BERNABE) * Patentansprüche; Beispiel 1 *	1, 2, 4, 5, 7-10	A 01 N 53/00 // (A 01 N 53/00 A 01 N 37/10 A 01 N 37/04 A 01 N 37/02)
X	GB-A-2 002 635 (FUMAKILLA) * Seite 1, Zeile 50 - Seite 2, Zeile 49; Seite 3, Zeilen 4-11 *	1-10	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, 1974, Seite 95, Nr. 10477x, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 73 99 337 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 15.12.1973 * Insgesamt *	1-5, 7-10	
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SEKTION C, AGDOC, Woche Y/07, Februar 1977, London, GB; & JP - A - 77 001 029 (FUMAKILLER LTD.) 06.01.1977 * Nr. 12115 *	1-5, 7-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7) A 01 N
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SEKTION C, AGDOC, Woche B/22, Mai 1979, London, GB; & JP - A - 79 023129 (FUJI GAS KOGYO K.K.) 21.02.1979 * Nr. 41149 *	1-5, 8-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-09-1984	Prüfer FLETCHER A.S.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82

European Patent No. 0 128 351 A1

Job No.: 166-84731

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT NO. 0 128 351 A1

Int. Cl.³: A 01 N 53/00
/(A 01 N 53/00
37/10
37/04
37/02)

Filing No.: 84105134.5

Filing Date: May 7, 1984

Publication Date: December 19, 1984
Patent Bulletin 84/51

Priority:
Date: May 17, 1983
Country: DE
No.: 3317823

PESTICIDE

Inventors: Dr. Wolfgang Behrenz
Untergruendemich 14
D-5063 Overath (DE)

Dr. Manfred Schütte
Am Theuspfed 76
D-5024 Pulheim 4 (DE)

Applicant: BAYER AG
Konzernverwaltung RP
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk
(DE)

Designated Contracting States: AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI,
NL, SE

This invention concerns the new use of nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids as synergists in pesticides that contain pyrethroids as well as these pesticides and their use to combat pests, preferably arthropods.

This invention concerns the new use of nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids as synergists in pesticides that contain pyrethroids, as well as these pesticides and their use to combat pests, preferably arthropods.

For obvious reasons (economic and ecological reasons, reduction of the buildup of resistance, etc.) one strives to use active agent concentrations that are as low as possible in pest control. However, the amount of applied active agent cannot arbitrarily be reduced, since beginning at some lower limit the desired control is no longer achieved and/or a (further) buildup of resistance can be fostered by insufficient eradication of pest populations. This invention was based on the task of finding synergistically acting substances that, while having little or no arthropodicidal efficacy increase their arthropodicidal efficacy in an mixture with pyrethroids.

Synergistic mixtures of pyrethroids, for example with certain methylenedioxyphenyl derivatives, for example piperonyl butoxide, are already known as synergists (see, for example, K. Naumann, Chemistry of Plant Protection Agents and Pesticides [in German], Springer-Verlag Berlin, Volume 7 (1981), pp. 3-6). However, under the conditions of practical use the efficacy of such preparations is not always completely satisfactory.

It was now surprisingly found that nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids can be used as synergists that enhance the arthropodicidal efficacy of pyrethroids. The esters that are used as synergists do not themselves have any, or any significant, arthropodicidal efficacy.

This invention additionally concerns new pesticides that contain nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids and pyrethroids, a method for producing these pesticides by mixing the synergistically acting esters with pyrethroids and diluents and/or additives that are optionally used in the formulation of pesticides, as well as the use of these pesticides to control animal pests, chiefly arthropods, especially insects and arachnids.

Nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acid esters [sic] that have a boiling point over 250°C are preferably used as synergists.

Preferably, compounds of general formula (I) that have a boiling point over 250°C are used in accordance with the invention as nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids:

//insert formula (I), page 3//

in which

R and R¹ are the same or different and stand for optionally substituted aliphatic residues, which can be interrupted by one or more heteroatoms or stand for optionally substituted cycloaliphatic residues

and

X stands for a direct bond (between //insert A, page 3// and R¹) or for the group

//Insert B, p. 3//

in which -Y- means an optionally substituted divalent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic residue.

The optionally substituted aliphatic residues R and R¹ are preferably optionally substituted straight-chain or branched alkyl residues with preferably 1-25, especially 1-20 and especially preferably 1-16 carbon atoms. These residues can be interrupted by one or more like or different (preferably like) heteroatoms such as oxygen or sulfur (preferably oxygen), where these are, for example, polyether chains.

Optionally substituted methyl, ethyl, n-propyl and isopropyl, n-butyl, isobutyl and t-butyl, pentanyl, nonanyl, isononanyl, tridecanyl (CH₃-(CH₂)₁₂-) and isotridecanyl may be mentioned as examples. The polyether group -(O-CH₂-CH₂)_n-, where n stands for a whole number from 1 to 12, preferably 2 to 10, may be mentioned among residues interrupted by heteroatoms. The terminal O atom is preferably bonded to a hydrogen atom (so that terminal hydroxyl groups are present). Methyl, isopropyl, n-butyl, isononanyl, n-trisdodecanyl and the polyethane residue H-(O-CH₂-CH₂)_n- (with n = 2-10) may be mentioned as particularly preferred residues R and R¹.

Preferably, the aliphatic residues R and R¹ are unsubstituted.

Preferably, optionally substituted mono-, bi- and tricyclic cycloalkyl with preferably 3-10, especially 3, 5 or 6 carbon atoms, is present [as] optionally substituted cycloaliphatic residues R and R¹. Optionally substituted cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, bicyclo[2.2.1]heptyl, bicyclo[2.2.2]octyl and adamantyl may be mentioned as examples.

The optionally substituted divalent aliphatic residue -Y- is straight-chain or branched and preferably contains 1-10, especially 2-8 carbon atoms, where -CH₂-CH₂- and -(CH₂)₄- may be mentioned as examples. Preferably the residue is straight-chain and unsubstituted.

Preferably, the (divalent) residues such as are given in the illustration of cycloaliphatic residues R and R¹ are present as optionally substituted divalent cycloaliphatic residues -Y-.

Preferably, phenylene (o-, m- or p-, preferably o-phenylene) is present as the optionally substituted divalent aromatic residue -Y-. Phenylene is preferably unsubstituted here.

The optionally substituted residues R, R¹ and -Y- can have one or more, preferably 1-3, especially 1 or 2 like or different substituents. The following may be listed as substituents as a matter of examples: alkoxy with preferably 1-4, especially 1 or 2 carbon atoms like methoxy, ethoxy, n-propyloxy and isopropyloxy, and n-butyloxy, isobutyloxy and t-butyloxy; alkylthio with preferably 1-4, especially 1 or 2 carbon atoms like methylthio, ethylthio, n-propylthio and isopropylthio and n-butylthio, isobutylthio and t-butylthio; haloalkyl with preferably 1-4, especially 1 or 2 carbon atoms, and preferably 1-5, especially 1-3 halogen atoms, where the halogen atoms can be the same or different and preferably fluorine, chlorine or bromine, especially fluorine, such as trifluoromethyl is present as halogen atom hydroxy and/or halogen, preferably fluorine, chlorine, bromine and iodine, especially chlorine and bromine.

The following may be mentioned as particularly preferred nonvolatile esters of formula (I) that can be used in accordance with the invention:

1. Diisononyl phthalate
2. Adipic acid polyester (Ultramoll III)
3. Dimethyl adipate
4. Isopropyl myristate
5. Di-n-butyl adipate

The structural formulas of these compounds are given in the biological examples ("II. Synergists that can be used in accordance with the invention"), where the above numbering corresponds to the numbering in the biological examples.

The compounds of general formula (I) can be used individually or in mixtures with each other.

The compounds of general formula (I) are known or can easily be produced by the general conventional processes and methods given above. They themselves do not have any, or any significant, arthropodicidal effects.

Practically all of the known arthropodicidal pyrethroids are possibilities as pyrethroids with which the compounds of general formula (I) can be used as synergists, such as are described, for example, in Plant Protection and Pesticide Control [in German] published by K. H. Büchel, Stuttgart, Thieme-Verlag (1977), or the Chemistry of Plant Protection Agents and Pesticides published by K. Wegler, Volume 7 (K. Naumann, Chemistry of Synthetic Pyrethroid Insecticides [in German]), Springer-Verlag, Berlin, 1981.

Preferred pyrethroids with which the esters of formula (I) develop their synergistic effect have the general formula (II)

//insert A, page 7//

[in which]

R^2 stands for hydrogen, methyl, fluorine, chlorine or bromine, and

R^3 stands for methyl, fluorine, chlorine, bromine, C_1 - C_2 fluoroalkyl or C_1 - C_2 chlorofluoroalkyl or for residues of the series C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkylthio and/or C_1 - C_2 alkylenedioxy substituted phenyl, which are optionally substituted by halogen and/or optionally halogen substituted [sic], or in which both of the residues R^2 and R^3 stand for C_2 - C_5 alkane-diyl (alkylene);

R^4 stands for hydrogen, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, cyano or ethynyl and

R^5 stands for optionally halogen-substituted residues of the series phenyl, furyl or tetrahydrophthalimido, where these residues can additionally be substituted by an optionally halogen-substituted residue of the series C_1 - C_4 alkyl, C_2 - C_4 alkenyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_2 - C_4 alkenoxy, C_1 - C_4 alkylthio, C_1 - C_2 alkylenedioxy, phenoxy and/or benzyl, where R^5 preferably stands for pentafluorophenyl, 3,4-dichlorophenyl, phenoxyphenyl, which can be substituted in one or both phenyl rings by halogen, or for tetrahydrophthalimido.

Particularly preferred are pyrethroids of general formula (II), in which

R^2 and R^3 stand for chlorine, bromine or methyl,

R^4 stands for hydrogen or CN, and

R^5 stands for phenyl, which can be substituted by halogen (preferably fluorine), and/or optionally halogen (preferably fluorine) substituted phenoxy, [sic] where R^5 preferably stands for pentafluorophenyl, 3-phenoxyphenyl or 3-phenoxy-4-fluorophenyl.

The following may be mentioned as examples of pyrethroids that are particularly well suited:

A) (-)-1R-trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylic acid pentafluorobenzyl ester

(common name: fenfluthrin)

B) 2,2-dimethyl-4-dichlorovinyl-cis/trans-cyclopropanecarboxylic acid α -cyano-3'-phenoxy-4'-fluoro -p-benzyl ester

(common name: cyfluthrin)

C) [R,S]- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1R,1S)-cis/trans-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate

(common name: cypermethrin)

D) 3-Phenoxybenzyl (\pm)-cis,trans-2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropane carboxylate

(common name: permethrin)

E) (S)- α -cyano-m-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-dimethylcyclopropane carboxylate

(common name: deltamethrin)

The structural formulas of these compounds are given in the biological examples ("I. Pyrethroids that can be used in accordance with the invention ("active agents")), where the above alphabetical listing corresponds to that in the biological examples. Of course, all arthropodicidal isomeric forms of the compounds and their mixtures can be used.

The pyrethroids that can be used in accordance with the invention are known and/or can be obtained by generally conventional processes and methods (see the literature mentioned above "Plant Protection and Pesticides" and "The Chemistry of Plant Protection Agents and Pesticides.") The pyrethroids can be used as individual substances or in mixtures with each other.

In what follows the compounds of general formula (I) are called synergists and the pyrethroids of general formula (II) are called active agents. The mixtures of synergists and pyrethroids are called active agent combinations.

The weight ratios of the synergists and active agents can be varied in a relatively wide range in accordance with the invention. In general the synergists are used with the active agents in mixture ratios between 1:100 and 100:1, preferably between 1:30 and 30:1 (parts by weight). The mixtures can additionally also contain other arthropodicidal active agents (like phosphates, carbamates or halogenated hydrocarbons), without adversely affecting the synergistic effect.

The active agent combinations (of synergists and pyrethroids) not only have a rapid knockdown effect, but also bring about persistent eradication of animal pests, especially insects, which are present in agriculture and animal farming, in forests, in the protection of stores and materials, as well as in the area of hygiene. They are effective against all or individual stages of development and particularly against resistant populations.

Among the animal pests that can be controlled by using the active agent combinations in accordance with the invention are, for example:

From order Isopoda, for example, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

From order Thysanura, for example, *Lepisma saccharina*.

From order Orthoptera, for example, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Schistocerca gregaria*.

From order Dermaptera, for example, *Forficula auricularia*.

From order Isoptera, for example, *Reticulitermes* spp.

From order Anoplura, for example, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

From order Mallophaga, for example, *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

From order Heteroptera, for example, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

From order Homoptera, for example, *Myzus* spp., and *Psylla* spp.

From order Lepidoptera, for example, *Ephestia kuehniella* and *Galleria mellonella*.

From order Coleoptera, for example, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Sitophilus* spp., *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp. and *Tenebrio molitor*.

From order Hymenoptera, for example, *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

From order Diptera, for example, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp. and *Tabanus* spp.

From order Siphonaptera, for example, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

The active agent combinations can be converted to the usual formulations such as solutions, emulsions, sprayable powders, suspensions, powders, dusts, foams, pastes, soluble powders, aerosols, oil spray agents, suspension-emulsion concentrates, active agent-impregnated natural and synthetic substances, evaporation sheets (English: "vape mats"), fly sticks (stick preparations with which the active agent combinations can be applied to surfaces by coating with the sticks), very fine encapsulations in polymer substances, also in formulations with combustible substances such as smoke cartridges, smoke cans, smoke coils, etc., as well as ULV cold and warm fog formulations.

These formulations can be produced in known ways, for example by mixing the active agent mixtures with extenders, thus liquid solvents, liquefied gases under pressure and/or solid vehicles, optionally while using surface-active agents, thus emulsifiers and/or dispersing agents and/or foam-producing agents.

In cases where water is used as diluent it is also possible to use organic solvents as auxiliary solvents. The following are mainly possibilities as liquid solvent: aromatics like xylene, toluene or alkylnaphthalenes, chlorinated aromatics or chlorinated aliphatic hydrocarbons like chlorobenzenes, chloroethylenes or methylene chloride, aliphatic hydrocarbons like cyclohexane or paraffins, for example petroleum fractions, alcohols like butanol or glycol as well as their ethers and esters, ketones like acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone or cyclohexanone, highly polar solvents like dimethylformamide and dimethyl sulfoxide, as well as

water; by liquefied gaseous diluents or vehicles is meant those liquids that are gaseous at normal temperature and normal pressure, for example aerosol propellant gases like halocarbons as well as butane, propane, nitrogen and carbon dioxide; solid vehicles mean natural mineral powders like kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite or diatomaceous earth and synthetic mineral powders like finely divided silicic acid, aluminum oxide and silicate; solid vehicles for granulates mean broken and fractionated natural minerals like calcite, marble, pumice, sepiolite, dolomite, as well as synthetic granulates of inorganic and organic powders as well as granulates of organic materials like sawdust, coconut shells, corn cobs and tobacco stalks; emulsifiers and/or foam generating agents mean nonionic and anionic emulsifiers like polyoxyethylene fatty acid esters, polyoxyethylene fatty alcohol ethers, for example alkyl arylpolyglycol ethers, alkyl sulfonates; by dispersing agents is meant, for example lignin, sulfite liquors and methylcellulose.

It is possible to use in the formulations adhesion agents like carboxymethylcellulose, natural and synthetic powdered, granular or latex polymers, such as gum arabic, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate.

It is possible to use dyes like inorganic pigments, for example iron oxide, titanium oxide, ferrocyan blue and organic dyes like alizarin, azo and metal phthalocyanine dyes, and trace nutrients like salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum and zinc.

The formulations in general contain between 0.1 and 95 wt% active agent combination, preferably between 0.5 and 90%.

The active agent combinations in accordance with the invention are used in the form of their commercial formulations and/or usage forms prepared from these formulations.

The total active agent content (including synergist) in the application forms prepared from the commercial formulations can vary in wide ranges. The active agent concentration of the application forms can be 0.0001 up to 100 wt% active agent combination, preferably between 0.01 and 20 wt%.

Application takes place in a conventional way matched to the application form.

The following examples are intended to illustrate the efficacy of the active agent combinations used in accordance with the invention:

I. Pyrethroids that can be used in accordance with the invention ("active agents")

//insert table, page 16//

Key: 1 Abbreviation (capital letter)
2 Formula

II. Synergists that can be used in accordance with the invention

//insert table, page 17//

Key: 1 Short designation (No.)
2 Formula
3 (mixture)

III. Tests

KT₁₀₀ test

Test animals: Female *Musca domestica* (strain Hans) that are highly resistant to phosphates and in particular pyrethroids

Solvent: Acetone

Solutions are prepared from the active agents, synergists and mixtures of active agents and synergists and 2.5 mL of these are pipetted into Petri dishes onto filter paper 9.5 cm in diameter. The filter paper absorbs the solutions. The Petri dishes remain uncovered until the solvent has completely evaporated. Then 25 test animals are placed in the Petri dishes and they are covered with a glass cover.

The status of the animals is checked continuously up to 6 h. The time needed for 100% knockdown ("KT₁₀₀") is determined. If KT₁₀₀ is not reached after 6 h, the percentage of test animals subjected to knockdown is determined.

Concentrations of the active agents, synergists and mixtures and their effects can be seen from the following table.

IV. Test results

KT₁₀₀ test with female *Musca domestica* (strain Hans) that are highly resistant to phosphates and particularly pyrethroids

//insert table, page 19//

Key: 1 Active agent + Synergist
2 Application concentration (wt%) active agent + synergist
3 Active agent/synergist ratio (parts by weight)
4 KT₁₀₀ after x min or % after 360'

IV. Test results (continued)

//insert table, page 20//

Key:

1	Active agent + Synergist
2	Application concentration (wt%) active agent + synergist
3	Active agent/synergist ratio (parts by weight)
4	KT ₁₀₀ after x min or % after 360'

IV. Test results (continued)

//insert table, page 21//

Key: 1 Active agent + Synergist
2 Application concentration (wt%) active agent + synergist
3 Active agent/synergist ratio (parts by weight)
4 KT_{100} after x min or % after 360'

IV. Test results (continued)

//insert table, page 22//

Key: 1 Active agent + Synergist
2 Application concentration (wt%) active agent + synergist
3 Active agent/synergist ratio (parts by weight)
4 KT_{100} after x min or % after 360'

The following examples are intended to illustrate the preparation of pesticides in accordance with the invention (all percentages refer to % by weight).

Example 1

50 mg fenfluthrin (A) is dissolved in a mixture of 500 mg dimethyl adipate (3), 1200 mg isododecane and 800 mg xylene. A suitable absorptive material such as cellulose, felt, cardboard, synthetic fibers or the like is impregnated with this solution.

Example 2

To produce a fly stick, 100 mg cyfluthrin (B) is dissolved in a mixture of 100 mg dimethyl adipate (3), 1200 mg isododecane and 800 mg xylene and the resulting solution is applied to an absorptive material.

Example 3

To make an oil spray agent 0.03% fenfluthrin (A) and 0.5% dichlorvos are dissolved in a mixture of 2.5% isopropyl myristate (4) and 96.97% isododecane.

Example 4

To make a fly stick 50 mg deltamethrin (E) is dissolved in a mixture of 500 mg di-n-butyl adipate (5), 1200 mg isododecane and 800 mg xylene and the resulting solution is applied to an absorptive material.

Example 5

To produce an aerosol 0.04% fenfluthrin (A) and 0.025% cyfluthrin (B) are dissolved in a mixture of 2.5% dimethyl adipate (3), 25% methylene chloride and 12.425% isododecane, 0.01% perfume is added, all of this is put into a spray can and provided with 60% of a propellant gas mixture of propane and butane.

Example 6

A solution of 5 mg fenfluthrin (A) in 150 mg diisononyl phthalate (1) together with 1 mg dye and perfume is pipetted onto cellulose mats weighing 850 mg.

Example 7

To produce a fly stick, 100 mg permethrin (D) is dissolved in a mixture of 3.3 mg adipic acid polyester (2), 1200 mg isododecane and 800 mg xylene and the resulting solution is applied to an absorptive material.

Example 8

To produce a coating agent 0.5% cyfluthrin (B), 1.0% phoxime, 2.5% adipic acid polyester, 3% finely divided silica, 0.75% sodium carboxymethylcellulose and 92.25% sucrose are intimately mixed in a mixing device.

Example 9

To produce a fly stick 100 mg cypermethrin (C) is dissolved in a mixture of 10 mg di-n-butyl adipate (5), 1200 mg isododecane and 800 mg xylene and the resulting solution is applied to an absorptive material.

The number of examples can be arbitrarily increased, according to desired application.

A "fly stick" is a device, for example in the form of a cylindrical stick, which consists of a material or contains a material that is impregnated with an arthropodicidal agent. In order to apply the agent to a desired surface, for example a window sill, the stick is moved across this surface with light pressure, so that the agent is applied to the surface.

Claims

1. The use of nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids as synergists for arthropodicidal pyrethroids.
2. A use as in Claim 1, where the nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids have a boiling point over 250°C.
3. A use as in Claims 1 and 2, where diisononyl phthalate, adipic acid polyester, dimethyl adipate, isopropyl myristate and/or di-n-butyl adipate are used as nonvolatile esters of mono- and/or dicarboxylic acids.
4. Pesticides that contain at least one nonvolatile ester of a mono- or dicarboxylic acid and at least one arthropodicidal pyrethroid.
5. Pesticides as in Claim 4, where the nonvolatile ester of the mono- or dicarboxylic acid has a boiling point over 250°C.
6. Pesticides as in Claims 4 and 5, where an ester from the series diisononyl phthalate, adipic acid polyester, dimethyl adipate, isopropyl myristate and di-n-butyl adipate is used as the nonvolatile ester of a mono- or dicarboxylic acid and at least one pyrethroid from the series

(common names) fenfluthrin, cyfluthrin, cypermethrin, permethrin and deltamethrin is contained as arthropodical pyrethroids.

7. Pesticides as in Claims 4-6, where the weight ratio between the nonvolatile ester of mono- and/or dicarboxylic acid and arthropodical pyrethroid is between 1:100 and 100:1 (parts by weight).

8. The use of the pesticides as in Claims 4-7 to control pests, preferably arthropods.

9. A method for producing pesticides, which is characterized by the fact that at least one volatile ester of a mono- or dicarboxylic acid is mixed with at least one arthropodical pyrethroid and diluents and optionally formulation auxiliary agents such as surface-active substances.

10. A method for control of pests, which is characterized by the fact that a pesticide as in Claims 4-7 is allowed to act on the pests and/or their habitat.

European
Patent Office

Application Number
EP 84 10 5134

EUROPEAN SEARCH REPORT

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int Cl ³)
X	DE-A-2 738 878 (G. BERNABE) * Claims; Example 1 * ---	1,2,4 5,7-10	A 01 N 53/00 // (A 01 N 53/00 A 01 N 37/10 A 01 N 37/04 A 01 N 37/02)
X	GB-A-2 002 635 (FUMAKILLA) * Page 1, line 50 – page 2, line 49; page 3, lines 4-11 * ---	1-10	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, Volume 81, 1974, page 95, No. 10477x, Columbus, Ohio, US; & JP – A – 73 99 337 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) December 15, 1973 * The whole document * ---	1-5,7-10	
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION C, AGDOC, Week Y/07, February 1977, London, GB; & JP – A – 77 001 029 (FUMAKILLER LTD.) January 6, 1977 * No. 12115 * ---	1-5,7-10	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. ³) A 01 N
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL, SECTION C, AGDOC, Week B/22, May, 1979, London, GB; & JP – A – 79 023129 (FUJI GAS KOGYO K.K.) February 21, 1979 * No. 41149 * -----	1-5,8-10	
The present search report has been drawn up for all claims.			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search September 6, 1984	Examiner FLETCHER A.S.
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X: Particularly relevant if taken alone.		T: Theory or principle underlying the invention.	
Y: Particularly relevant if combined with another document of the same category.		E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date.	
A: Technological background.		D: Document cited in the application.	
O: Non-written disclosure.		L: Document cited for other reasons.	
P: Intermediate document.		
		&: Member of the same patent family, corresponding document.	